

=> D L1 ALL

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1979-13560B [07] WPIX

TI 1,4-Bis 2-hydroxy-ethoxy benzene prepn. - useful as crosslinking agent for polyurethane, polycarbonate, polyester, alkyd resin etc..

DC A60 E14

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 54001291 B 19790123 (197907)\*

<--

PRAI JP 1970-81286 19700918

IC C07C043-22

AB JP 79001291 B UPAB: 19930901

Hydroquinone is reacted with ethylene oxide at 60-130 degrees C in the presence of catalyst selected from halogenated quat ammonium cpd. halogenated quat. phosphonium compound and hydroxy quat. ammonium cpd. in aq. medium, the amt. of the catalyst being 0.8-20% (wrt hydroquinone) to obtain 1,4-bis(2-hydroxyethoxy)benzene.

Prod. is useful as cross-linking agent for polyurethane, polycarbonate, polyester, alkyd. resin, etc. and is obtd. in pure state as colourless substance in high yield.

Ethylene oxide is used in an amt. of 1.6-2.4 mole parts per mole part of hydroquinone. As the reaction medium, water is used in an amt. of 2-10 pts. wt. of hydroquinone. Reaction period is 0.5-3 hrs. Prod. is recovered from the reaction mixt. by filtration or distillation.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A08-D; E10-E04C; N05-D; N05-E

特許公報

昭54-1291

⑮Int.Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 43/22

識別記号 ⑯日本分類  
16 C 412

庁内整理番号 ⑰公告 昭和54年(1979) 1月23日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

⑱1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの製造法

審判 昭49-10701  
⑲特願 昭45-81286  
⑳出願 昭45(1970)9月18日  
㉑発明者 藤田泰宏  
大竹市新町2の12の6  
㉒出願人 三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3の2の5  
㉓代理人 弁理士 山口和

発明の詳細な説明

本発明はヒドロキノンとエチレンオキシドから1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを製造する方法に関する。

1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンはポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキド樹脂の架橋剤および改質原料としてきわめて有用な物質である。

フェノールのグリコールエーテルの製造法として、例えば水またはアルコール媒体中アルカリ性あるいは酸性触媒の存在下、フェノールとアルキレンオキシドとを反応させる方法が公知である。しかし、この場合、フェノールの水酸基1個に対してアルキレンオキシド1個が付加したフェノールのグリコールエーテルとともに、フェノールの水酸基1個に対しアルキレンオキシドの重合体であるポリアルキレングリコールが付加したフェノールのポリアルキレングリコールエーテルが副生し、分離および精製が困難になるなどの欠点がある。このため、従来から工業的にはヒドロキノンのナトリウム塩とエチレンクロルヒドリンとから1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを製造する方法が行なわれてきた。また、フェノールのポリアルキレングリコールエーテルの副生を

防ぐため中性塩を存在させてフェノールとアルキレンオキシドからフェノールのグリコールエーテルを製造する方法も提案されている。しかし、この方法によりフェノールのグリコールエーテルを高収率で得るには比較的低温で反応させなければならず、したがって反応速度が非常に遅くなる欠点が認められる。さらに、特にこの方法に原料としてヒドロキノンをを用いた場合は生成する1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが褐色に着色し、精製しても脱色することがむずかしいという欠点もある。

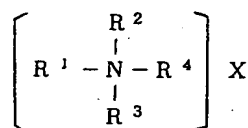
本発明は前記の欠点を解決し、高純度の1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを高収率で製造する方法を提供することが目的である。

すなわち、本発明は、ヒドロキノンに対して0.8%ないし20%(モル)の範囲のハロゲン化第四アンモニウム化合物、ハロゲン化第四ホスホウム化合物および水酸化第四アンモニウム化合物からなる群から選ばれた触媒の存在下に、60℃ないし130℃の範囲の温度でヒドロキノンとエチレンオキシドを水溶液中で反応させることを特徴とする1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの製造方法である。

本発明によりヒドロキノンとエチレンオキシドの付加反応速度が高まり、副反応が抑制され、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの収率が向上するほかに、反応性混合物を冷却して1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを結晶として分離する場合、ヒドロキノンのポリアルキレングリコールエーテルが存在しないため、分離が容易になるという利点もある。さらに得られた1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンは着色がなく、純白であり、架橋剤、改質原料としてすぐれた品質を有している。

本発明において使用されるハロゲン化第四アンモニウム化合物は一般式

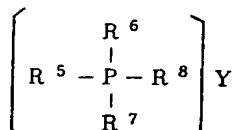
3



(ただし、式中 $R^1, R^2, R^3$ および $R^4$ は脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基を表わす。 $X$ は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。)

で示されるものであり、 $R^1, R^2, R^3, R^4$ としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル基などが適当である。具体的には、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、塩化トリメチルエチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、ヨウ化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリプロピルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウムなどがあげられるが、特に塩化トリアルキルベンジルアンモニウムの使用が好ましい。

ハロゲン化第四ホスホニウム化合物は一般式



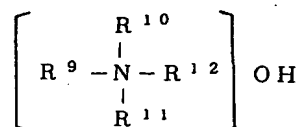
(ただし、式中 $R^5, R^6, R^7$ および $R^8$ は脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基を表わす。 $Y$ は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。)

で示されるものであり、 $R^5, R^6, R^7, R^8$ としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル基などが適当である。具体的には塩化エチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化プロピルトリフェニルホスホニウム、臭化ブチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化オクチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化ヘキシルベンジルジフェニルホスホニウム、ヨウ化エチルトリブチルホスホニウム、ヨウ化メチルジブチルフェニルホスホニウム、塩化ベンジルトリ(p-トリル)ホスホニウム、ヨウ

4

化エチルトリ(p-クロルフェニル)ホスホニウム、塩化ベンジルトリオクチルホスホニウム、塩化テトラブチルホスホニウムなどがあげられるが、特に塩化ベンジルトリアルキルアンモニウムの使用が好ましい。

水酸化第四アンモニウム化合物は一般式



(ただし、式中 $R^9, R^{10}, R^{11}$ および $R^{12}$ は脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基を表わす。)で示されるものであり、 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、アミル、

ヘキシル、オクチル、ノニル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル、メチルフェニル、ジフェニルメチル、アルリル基などが適当である。例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルエチルアンモニウム、水酸化トリメチルオクチルアンモニウム、水酸化トリエチル

シクロヘキシルアンモニウム、水酸化トリエチルベンジルアンモニウム、水酸化トリエチルフェニルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化ジエチルジフェニルアンモニウム、水酸化ジエチルトリルアンモニウム、水酸化メチルトリエチルアンモニウム、水酸化エチルアミルジベンジルアンモニウム、水酸化エチルトリベンジルアンモニウムなどであるが、これに限定されるものではない。これらの化合物は混合物で使用することもでき、また水溶液として使用することもできる。いずれにしろ、これらの化合物の使用量はハロゲン化第四アンモニウム化合物、ハロゲン化第四ホスホニウム化合物、水酸化第四アンモニウム化合物として、ヒドロキノンに対して0.8%ないし2.0%(モル)の範囲であることが必要であり、好ましくは1%ないし10%(モル)の範囲である。0.8%より少ない量では著しく1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの収率が低下し、2.0%より多くなると好ましくない副反応

5

6

が生起し、0.8%ないし20%の触媒量の範囲の限定は本発明を実施するにあつて重要である。

また、エチレンオキシドの使用量はヒドロキノン1モルに対して通常1.6ないし2.4モルが適当である。エチレンオキシドは水溶液として、または加圧、冷却などの手段で液化して用いられる。また気体状で反応系に供給することもできる。

本発明の方法において、反応は水溶媒中で加熱下に行ふことが必要である。ここで、水の使用量はヒドロキノンに対して通常1倍ないし20倍(重量)、好ましくは2ないし10倍(重量)である。また、本発明の方法において反応温度は60℃ないし130℃の範囲であることが必要であり、好ましくは70℃ないし100℃の範囲である。反応温度が60℃より低いと反応速度は非常に遅いので工業的ではなく、また130℃より高くなるとヒドロキノンのポリアルキレングリコールエーテルが副生するようになる。また、反応時間は通常0.5hrないし3hrである。場合によつては反応系を窒素またはその他の不活性ガスで加圧することもできる。また、反応生成物を濾過することによつて簡単に1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを分離することが、蒸留によつて所望の1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを得ることもできる。

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。なお実施例における1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの色の表示は、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン0.5gをメタノール10mlに溶解して標準ハーゼン色と比較して表わしたものである。

#### 実施例 1

オートクレープに水40gを入れ、8.8gのエ・

チレンオキシドを気体状でオートクレープに供給して水に溶解させた後、ヒドロキノン10gおよび塩化トリエチルベンジルアンモニウム0.62g(3モル%)を加えてから窒素で5kg/cm<sup>2</sup>・gまで加圧し100℃で1時間反応を行い、オートクレープを室温まで冷却して反応生成物を取り出した。この反応生成物を濾過し、結晶を30mlの水で水洗してから乾燥し、収率95%で融点105℃、ハーゼン数30の純白な1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを得た。

#### 実施例 2

実施例1の方法において、塩化トリエチルベンジルアンモニウムの代りに塩化エチルトリフェニルホスホニウムを1.47g用いて、実施例1と同様な方法で操作し、93%の収率で融点105℃の純白な結晶1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを得た。さらに結晶を176℃/2.5mmHg下で蒸留したが、得られた物質の融点は、105℃で全く変化しなかつた。

#### 実施例 3

実施例1において、塩化トリエチルベンジルアンモニウムの代りに、水酸化テトラエチルアンモニウム10%水溶液3.98gを用いて実施例1と同様な方法で操作し、95%の収率で105℃の純白な1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを得た。

#### 実施例 4～14

実施例1において、塩化トリエチルベンジルアンモニウムの代りに第1表に示す化合物をヒドロキノンに対し1%(モル)用いる以外は実施例1を繰り返した。得られた1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの収率、融点およびハーゼン数を第1表に示した。

第 1 表

実施例	化 合 物	収率(%)	融点(℃)	ハーゼン数
4	塩化テトラメチルアンモニウム	95	105	40
5	ヨウ化ヘキシルベンジルジフェニルホスホニウム	93	"	"
6	ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム	90	"	"
7	ヨウ化メチルジブチルフェニルホスホニウム	"	"	"
8	塩化ベンジルトリ(p-トリル)ホスホニウム	94	"	"
	ヨウ化エチルトリ(p-クロルフェニル)ホスホニウム			
9	塩化ベンジルトリオクチルホスホニウム	92	"	35

7

8

実施例	化 合 物	収率(%)	融点(°C)	ハーゼン数
10	水酸化トリエチルシクロヘキシルアンモニウム	95	105	35
11	水酸化トリエチルベンジルアンモニウム	"	"	"
12	水酸化トリエチルフェニルアンモニウム	94	"	"
13	水酸化ジメチルフェニルアンモニウム	"	"	40
	水酸化エチルアミルベンジルアンモニウム	"	"	"
14	水酸化エチルトリベンジルアンモニウム	94	"	35

実施例15～21、比較例1～4

\* 下で反応を行った。反応終了後オートクレーブを

オートクレーブにヒドロキノン10g、エチレ 10室温まで冷却し、反応生成物を取り出して濾過し  
 ンオキシド8.8g、水40gおよび第2表に記載 た。結晶を30mlの水で水洗した後乾燥するこ  
 した触媒を仕込んで閉じた後、窒素で5kg/cm<sup>2</sup> とにより、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)  
 gになるまで加圧し、第2表に記載した反応条件\* ベンゼンの結晶を得た。結果を第2表に示した。

第 2 表

	触 媒		反応条件		収率 (%)	融点 (°C)	ハーゼン 数
	化 合 物	使用量 (注1) (モル%)	温度 (°C)	時間 (hr)			
実施例15	塩化トリエチルベンジルアンモニウム	1.0	100	3	89	105	30
" 16	"	2.0	"	2	95	"	"
" 17	"	6.0	"	1	95	"	"
" 18	"	10	"	1	95	"	"
" 19	"	3.0	70	3	90	"	"
" 20	"	"	80	2	91	"	"
" 21 (注2)	"	"	90	2	93	"	"
比較例1 (注3)	"	0.7	100	3	50	96～ 105	50
" 2 (注4)	"	25	"	1	90	98～ 104	60
" 3 (注5)	"	3.0	50	4	33	96～ 105	50
" 4	"	"	140	1	90	95～ 104	70

(注1) ヒドロキノンに対するモル%

(注2) ヒドロキノンの変換率は96%であるが、目的生成物の1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの収率は低く、その品質も悪い。

(注3) 粘稠な重合物が副生し、濾過が困難であり、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの品質も悪い。

(注4) ヒドロキノンの変換率は90%であるが、目的生成物の1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの収率は低く、その品質も悪い。

(注5) 粘稠な重合物が副生し、濾過が困難であり、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの品質も悪い。

## ⑤特許請求の範囲

1 ヒドロキノンに対して0.8%ないし20%  
(モル)の範囲のハロゲン化第四アンモニウム化  
合物、ハロゲン化第四ホスホニウム化合物および  
水酸化第四アンモニウム化合物からなる群から選  
ばれた触媒の存在下に、60℃ないし130℃の  
範囲の温度で、ヒドロキノンとエチレンオキシド  
を水溶媒中で反応させることを特徴とする1, 4

ービス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの製  
造法。

## ⑥引用文献

特 公 昭49-33183  
特 公 昭50-654